

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242616
(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/075
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-054075 (71)Applicant : FUJIFILM ARCH CO LTD
(22)Date of filing : 29.02.2000 (72)Inventor : TAKAGI YOSHIHIRO

(54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition developable with an alkaline aqueous solution, having high sensitivity and capable of easily forming a patterned thin film excellent in various characteristics such as flatness, high resolution, developability, heat and chemical resistances, adhesion to a substrate, transparency and insulating property, a photosensitive resin composition capable of easily forming a patterned thin film excellent in low dielectric property as well as in the above various characteristics and a pattern forming method using each of the compositions.

SOLUTION: Each of the photosensitive resin compositions is a positive type photosensitive resin composition containing at least a copolymer containing at least styrene and maleic acid amide, a compound containing a 1,2-naphthoquinonediazido group, a crosslinking agent and a silane coupling agent. In the pattern forming method, the application, 1st exposure, development, 2nd exposure and heating of the positive type photosensitive resin composition are successively carried out and the quantity of light in the 2nd exposure is 2-15 times that in the 1st exposure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-242616

(P2001-242616A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)		
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1	2 H 0 2 5	
7/033		7/033		2 H 0 9 6	
7/075	5 0 1	7/075	5 0 1		
7/40		7/40			
	5 0 1		5 0 1		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号 特願2000-54075(P2000-54075)

(22)出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71)出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72)発明者 高木 良博

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ

イルムオーリン株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外6名)

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA14 AA20

AB16 AC01 AD03 BE01 CB10

CB16 CB41 CC17 FA17 FA29

FA30

2H096 AA25 BA10 EA02 GA08 HA01

HA03

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、上記諸特性と同時に低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】スチレンとマレイン酸アミドの2成分を少なくとも含有する共重合体、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、架橋剤、及びシランカップリング剤を少なくとも含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。前記ポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第1露光、現像、第2露光、加熱処理を順次行う工程において、第2露光の光量が、第1露光の2～15倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレンとマレイン酸アミドの 2 成分を少なくとも含有する共重合体、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、架橋剤、及びシランカップリング剤を少なくとも含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 フッ素化芳香族エポキシ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 フッ化脂肪族化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第 1 露光、現像、第 2 露光、加熱処理を順次行う工程において、第 2 露光の光量が、第 1 露光の 2～15 倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物に関し、特にミクロなパターン構造を形成することのできる感光性樹脂組成物、さらに詳しくは、半導体集積回路（IC）、液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜や固体撮像素子等のマイクロレンズなどの永久膜形成材料としても好適なポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造においては、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電氣的絶縁を保つための絶縁膜等が設けられている。又、TFT型液晶表示や集積回路素子においては層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が用いられている。一般に、LCD用TFT、IC等の電子部品の製造においては、サブミクロン以下の高解像度を有するとともに高感度を有するレジストが強く要望されている。

【0003】例えば、ICシリコンウェハのウェットエッチング方式で形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程が加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。さらにTFTの絶縁材料として用いるには、透明性も必要である。しかし、加熱処理を行うことにより変色するため、液晶カラーフィルターの保護膜やマイクロレンズ等の光学材料に使用することができないという欠点がある。

【0004】また、層間絶縁膜形成は、必要な工程数が

多く、層間絶縁膜に要求される諸特性、即ち、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等を良好に確保することが困難であり、これら諸特性をすべて満足する感光性樹脂組成物がなかった。又、層間絶縁膜については、デバイスの高密度化にともない、クロストークの発生を抑制するために低誘電性が要望されているが、従来の感光性樹脂組成物では、それら諸特性と低誘電性とを両立させる点で充分満足のいくものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、従来、上記諸特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

（1）スチレンとマレイン酸アミドの 2 成分を少なくとも含有する共重合体、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、架橋剤、及びシランカップリング剤を少なくとも含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

（2）フッ素化芳香族エポキシ化合物を含有することを特徴とする上記（1）に記載の感光性樹脂組成物。

（3）フッ化脂肪族化合物を含有することを特徴とする上記（1）または（2）に記載の感光性樹脂組成物。

（4）上記（1）～（3）の何れか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第 1 露光、現像、第 2 露光、加熱処理を順次行う工程において、第 2 露光の光量が、第 1 露光の 2～15 倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳述する。まず該本発明の感光性樹脂組成物に配合される各成分について説明する。

【I】スチレンとマレイン酸アミドの 2 成分を少なくとも含有する共重合体（以下、「共重合体（A）」という）

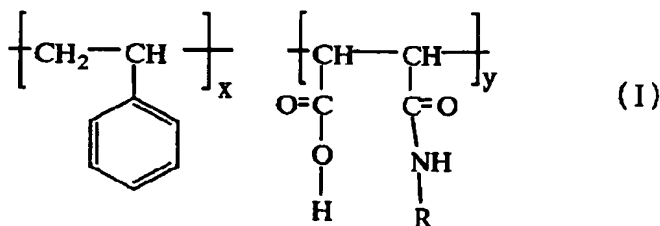
【0008】共重合体（A）は、それを構成する構造単位に相当する単量体を共重合することにより得ることができるが、好ましい方法として、下記の高分子反応を利用した方法を挙げることができる。即ち、スチレンと無水マレイン酸、必要に応じて少量の他の単量体をラジカル共重合して、スチレン-無水マレイン酸交互共重合鎖を主成分とする共重合体を合成し、無水マレイン酸に由

来する酸無水基に直接アミンを反応させてアミド化反応することにより共重合体 (A) を得ることができる。共重合体 (A) としては、次のスチレン-マレイン酸アミド共重合体が好ましい。この共重合体は、特開平 5-2*

* 65208 号公報に記載の方法で合成することができる。

【0009】

【化1】



【0010】式 (I) 中、R は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 7~14 のアラルキル基、炭素数 6~18 のアリール基、もしくは炭素数 2~14 のアルコキシアルキル基を表す。モル比で $x : y = 0.85 \sim 0.5 : 0.15 \sim 0.50$ である。上記アミド基は、無水マレイン酸ユニットに下記等の 1 級アミンを付加させて作ることができる。アミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、i-プロピルアミン、ブチルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、アニリン、オクチルアニリン、アニシジン、4-クロルアニリン、1-ナフチルアミン、メトキシメチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-ブトキシエチルアミン、2-シクロヘキシルオキシエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン等を挙げる事ができる。好ましいアミンの例はアニリン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミンまたは 3-メトキシプロピルアミンである。特に好ましい 1 級アミンは、ベンジルアミン、フェネチルアミンである。共重合体

(A) は、目的とする共重合体 (A) の構造に応じて、適宜、使用する単量体、重合条件、高分子反応条件、アミン付加条件等を選択することによりの製造することができる。

【0011】共重合体 (A) の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で、標準物質として単分散のポリスチレンを用いて測定したポリスチレン換算値として、500~30,000 であることが好ましく、より好ましくは 1000~20,000 である。また、質量平均分子量は、好ましくは 10,000~25,000 である。

【0012】共重合体 (A) は、本発明の感光性樹脂組成物中に、3~35 質量% 含有されることが好ましく、より好ましくは 5~30 質量% である。

【0013】(II) 1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物

本発明で用いられる 1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが用いられる。このエステルとしては、多価フェノールの水酸基のすべてまたは一部が 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができ、具体的に多価フェノールの水酸基の 20~100% が 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができる。1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物としては、たとえば、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノ

20

30

40

50

ンジアジド-4- スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6'-ペン
 タヒドロキシベンゾフェノン-1, 2- ナフトキノンジアジ
 ド-5- スルホン酸エステルなどのペンタヒドロキシベン
 ゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エ
 ステル、2, 4, 6, 3', 4' 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン
 -1, 2- ナフトキノンジアジド-4- スルホン酸エステル、
 2, 4, 6, 3', 4' 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-
 ナフトキノンジアジド-5- スルホン酸エステル、3, 4, 5,
 3', 4' 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2- ナフト
 キノンジアジド-4- スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4' 5'-
 ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2- ナフトキノ
 ンジアジド-5- スルホン酸エステルなどのヘキサヒドロ
 キシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホ
 ン酸エステル、ビス (2, 4'-ジヒドロキシフェニル) メ
 タン-1, 2- ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステ
 ル、ビス (2, 4'-ジヒドロキシフェニル) メタン-1, 2-
 ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス (p
 -ヒドロキシフェニル) メタン-1, 2- ナフトキノンジア
 ジド-4- スルホン酸エステル、ビス (p-ヒドロキシフェ
 ニル) メタン-1, 2- ナフトキノンジアジド-5- スルホン
 酸エステル、トリ (p-ヒドロキシフェニル) メタン-1, 2
 - ナフトキノンジアジド-4- スルホン酸エステル、トリ
 (p-ヒドロキシフェニル) メタン-1, 2- ナフトキノンジ
 アジド-5- スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ (p-ヒドロ
 キシフェニル) エタン-1, 2- ナフトキノンジアジド-4-
 スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ (p-ヒドロキシフェニ
 ル) エタン-1, 2- ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸
 エステル、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタ
 ン-1, 2- ナフトキノンジアジド-4- スルホン酸エステ
 ル、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン-1, 2
 - ナフトキノンジアジド-5- スルホン酸エステル、2, 2-
 ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) プロパン-1, 2-
 ナフトキノンジアジド-4- スルホン酸エステル、2, 2-ビス
 (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) プロパン-1, 2- ナ
 フトキノンジアジド-5- スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリ
 ス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3- フェ
 ニルプロパン-1, 2- ナフトキノンジアジド-4- スルホン
 酸エステル、1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキ
 シフェニル) -3- フェニルプロパン-1, 2- ナフトキノ
 ンジアジド-5- スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-
 ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチ
 リデン]ビスフェノール-1, 2- ナフトキノンジアジド-4-
 スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフ
 ェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフ
 エノール-1, 2- ナフトキノンジアジド-5- スルホン酸エ
 ステル、ビス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -
 2- ヒドロキシフェニルメタン-1, 2- ナフトキノンジア
 ジド-4- スルホン酸エステル、ビス (2, 5-ジメチル-4-
 ヒドロキシフェニル) -2- ヒドロキシフェニルメタン-
 1, 2- ナフトキノンジアジド-5- スルホン酸エステル、

3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロインデン-5, 6, 7,
 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2- ナフトキノンジアジド-4-
 スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-
 スピロインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2- ナ
 フトキノンジアジド-5- スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリ
 メチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2- ナフ
 トキノンジアジド-4- スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリ
 メチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2- ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの (ポリヒ
 ドロキシフェニル) アルカンの1, 2- ナフトキノンジア
 ジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0014】またこれらの1, 2- ナフトキノンジアジド
 基含有化合物は、単独で、または2種以上組合わせて用
 いることもできる。上記のような1, 2- ナフトキノンジ
 アジド基含有化合物は、たとえば1, 2-ナフトキノンジア
 ジドスルホン酸のハロゲン化物を、塩基触媒の存在下
 で、対応する多価フェノール (多価ヒドロキシ化合物)
 でエステル化させることにより得られる。このようなエ
 ステル化反応には、ヒドロキシ化合物の水酸基1モルに
 対して、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸のハロゲ
 ン化物は通常1. 0~1. 2モルの量で用いられることが
 望ましい。

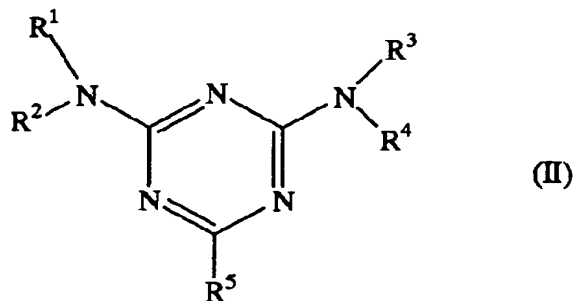
【0015】1, 2- ナフトキノンジアジド基含有化合物
 は、本発明に係る感光性樹脂組成物中、共重合体 (A)
 100重量部に対して、通常、5~100重量部、好ま
 しくは10~50重量部含んでいることが望ましい。5
 重量部未満であると、露光によって生成する酸量が少な
 いため、該組成物から形成される塗膜は露光部と未露光
 部との現像液に対する溶解度差が小さくなってパターン
 ングが困難になることがあり、一方100重量部を超え
 ると、短時間の光照射では1, 2- ナフトキノンジアジド
 基含有化合物が十分に分解されず残存するため、感度が
 低下してしまうことがある。

【0016】〔III〕架橋剤

本発明に用いられる架橋剤は、前記共重合体 (A) のカ
 ルボキシル基などの官能基と加熱により反応し、架橋結
 合する機能を有するものであれば、特に制限されるべき
 ではないが、好ましくは、下記式 (II) で表される化合物
 が挙げられる。

【0017】

【化2】



【0018】式(II)中、 R^5 は、 $-NR^{51}R^{52}$ (R^{51} 、 R^{52} は、各々水素又は $-CH_2OR^{53}$ (R^{53} は水素又は炭素数1～6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。))又はフェニル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々水素又は $-CH_2OR^{53}$ (R^{53} は水素又は炭素数1～6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。))を示す。上記 R^{53} のアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、イソアミル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。本発明に使用される式(II)で表される架橋剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{51} 、 R^{52} は、各々 $-CH_2OH$)及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{51} 、 R^{52} は、各々 $-CH_2OR^{53}$ 、かつ R^{53} は好ましくは炭素数1～3)、部分メチロール化メラミン (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{51} 、 R^{52} から選択される1～5個は $-CH_2OH$ でかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体 (好ましくは R^{53} は炭素数1～3)、テトラメチロールベンゾグアナミン (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々 $-CH_2OH$ で、 R^5 はフェニル基)及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン (好ましくは R^{53} は炭素数1～3)、部分メチロール化ベンゾグアナミン (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 から選択される1～3個は $-CH_2OH$ でかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体 (好ましくは R^{53} は炭素数1～3)、あるいは上記化合物のオリゴマー (好ましくは、単量体2～5個)等を挙げることができる。本発明で使用される他の架橋剤としては、エポキシ系化合物、フェノール系化合物、アゾ系化合物、イソシアネート系化合物等が挙げられる。例えば、エポキシ系硬化剤としては、分子中に平均して1個以上のエポキシ基をもつ化合物であり、例えば、 n -ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ベオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、 o -フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル (3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス (3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタンジエンオキサイド、ビス (2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ等が挙げられる。架橋剤は、共重合体(A)に対して2～50

質量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは4～40質量部である。配合量が少なすぎると感度が低下し、現像不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると透明性、絶縁性や塗膜性が悪くなる場合がある。

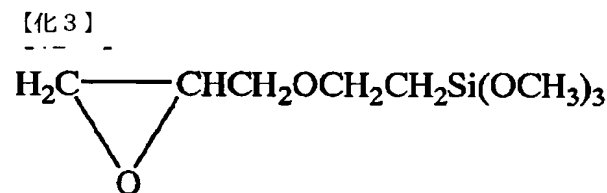
【0019】〔IV〕シランカップリング剤

また本発明に係る感光性樹脂組成物は、シランカップリング剤を含むことにより基板との密着性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、好ましくは、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。官能性シランカップリング剤としては、下記のものが例示されるが、中でもS3及びS4が好ましい。

S1. ビニルトリエトキシシラン: $CH_2=CHSi(OCH_2CH_3)_3$

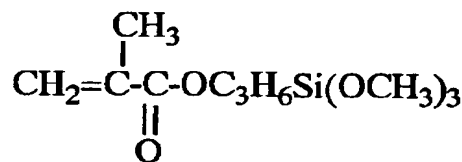
S2. ビニルトリス (β -メトキシエトキシ)シラン: $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

S3. γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン: 【0020】



【0021】S4. γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン:

【0022】
【化4】



【0023】S5. γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン: $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$

シランカップリング剤は、共重合体(A)に対して、0.01～5質量部用いられることが好ましい。

【0024】〔V〕フッ素化合物

本発明の感光性樹脂組成物はフッ素原子を含有させることにより、好ましくは本発明の感光性樹脂組成物の固相中に3質量%以上、より好ましくは5～30質量%含有させることにより、他の諸特性に加え低誘電特性の優れたパターン状薄膜をより容易に形成することができる。この場合、フッ素化合物は、感光時や加熱時に共重合体(A)に含まれるカルボキシル基に結合されてもよいし、あるいは架橋剤に結合されてもよく、さらにはフッ素化合物同士で重合されてもよいし、これらと反応することなく感光性樹脂組成物の混合物として存在していてもよい。フッ素化合物の典型的な例は、下記(1)～

(8) に示される含フッ素基が結合した化合物である。

【0025】 (1) $F(CF_2)_n-$

(2) $(CF_3)_2CF(CF_2)_{n-2}-$

(3) $H(CF_2)_n-$

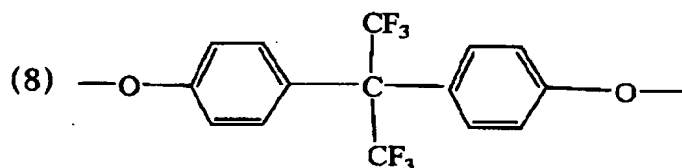
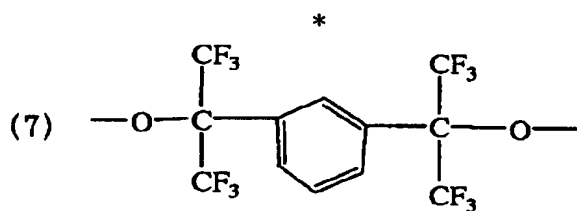
(4) CF_3CHFCF_2-

* (5) $(CF_3)_2CH-$

(6) $-(CF_2CClF)-$

【0026】

【化5】



【0027】ここで、nは通常、1~10、好ましくは5~8である。また、式(7)及び(8)において、ベンゼン環の水素は、フッ素その他の置換基で置換されていてもよいし、ベンゼン環は脂環式化されてもよい。

【0028】フッ素化合物として、アルコール類、カルボン酸類、エポキシ化合物類、オレフィン類、ハロゲン化合物、アクリレート類、メタクリレート類、エステル類、エーテル類、アミン類等を挙げることができる。なかでも、エポキシ化合物類、アクリレート類、メタク※

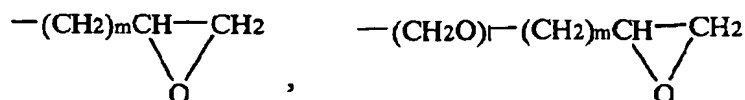
※リレート類、アミン類が好ましい。

【0029】これらエポキシ基を含有するエポキシ化合物類、アクリレート類、メタクリレート類、アミン類の具体例として、下記表1に示される基と上記(1)~(8)に示される含フッ素基とが結合した化合物を挙げることができる。

【0030】

【表1】

エポキシ化合物類



$$m=1-3, l=1-3$$

メタクリレート類



アクリレート類



アミン類

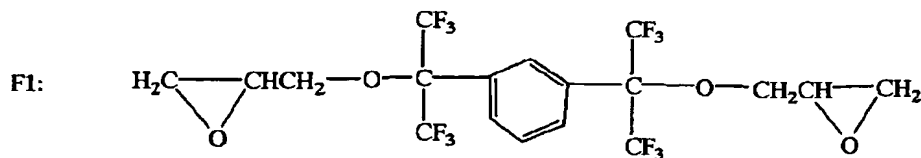


【0031】上記表1の枠のなかに、例えばエポキシ化合物類としてエポキシを含む基が記載されているが、そのエポキシ化合物類とは、その基と上記(1)～(8)に記載されている含フッ素基等とが結合して形成される種々のエポキシ化合物を意味する。その他の化合物類についても同様である。フッ素化合物としては、中でもエポキシ化合物類及びアミン類が好ましく、特に上記

* (7) 及び (8) などの芳香族系の含フッ素基を有したフッ素化芳香族エポキシ化合物、上記(1)などの脂肪族の含フッ素基を有したフッ化脂肪族化合物が好ましい。フッ素化芳香族エポキシ化合物の好ましい例としては、

【0032】

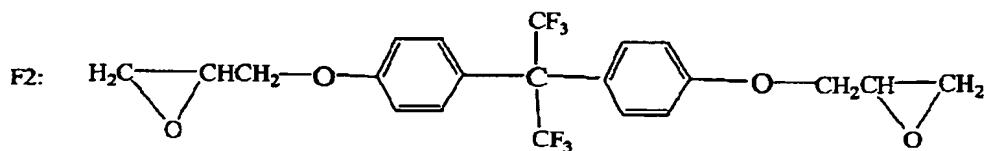
【化6】



【0033】2, 2'-[1, 3-フェニレンビス[[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]オキシメチレン]]ビス-オキシラン ※

※【0034】

【化7】

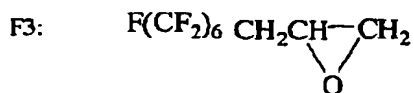


【0035】2, 2'-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンが挙げら

れ、フッ化脂肪族化合物の好ましい例としては、

【0036】

【化 8】



【0037】が挙げられる。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物は、共重合体 (A)、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、架橋剤、及びシランカップリング剤、更にはフッ素化合物を溶媒に溶解して調製される。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物を溶解するための溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペン

チルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルシソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-プロポキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。

【0040】また本発明では、感光性樹脂組成物の塗布性の向上たとえばストリーション（塗布すじあと）の防止、また塗膜の現像性を向上させるために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メ

タ) アクリル酸系共重合体ポリフロ- No. 57, 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0041】これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とするとき、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0042】また、感光性樹脂組成物の耐熱性、基板との密着性を向上させるために、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物を含んでいてもよい。このようなエポキシ基含有化合物としては、たとえば、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828

(商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート807(商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、同154(商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(商品名; 日本化薬(株)製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(商品名; 日本化薬(株)製)、エピコート180S75(商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アルダライトCY-182、同192、184(商品名; チパーガイギー(株)製)、ERL-4234、4299、4221、4206(商品名; U. C. C社製)、ショーダイン509(商品名; 昭和電工(株)製)、エピクロン200、同400(商品名; 大日本インキ(株)製)、エピコート871、同872(商品名; 油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、同5662(商品名; セラニーズコーティング(株)製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂、エポライト100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0043】これらのうちでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。

【0044】上記のようなエポキシ基含有化合物の分子量は特に限定されることはなく、高分子量であってもよく、またビスフェノールA(またはF)のグリシジルエーテルなどのような低分子量であってもよい。

【0045】任意成分としてのエポキシ基含有化合物は、共重合体(A)100質量部に対して、5~50質量部の量で必要に応じて用いられる。更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料等を添加することもできる。

【0046】本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてパターンを形成することができる。まず、各成分を、例えばその固形分の濃度が5~60質量%となるように溶媒に溶解して、これを孔径0.2~10 μm 程度のフィルターで濾過することにより本発明の感光性樹脂組成物溶液を調製する。そして、この本発明の感光性樹脂組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して光照射処理などの放射線照射処理(第1露光)を行った後、現像処理を行って放射線照射部分を除去することによりポジパターンが形成される。また現像により得られたパターンの耐溶剤性、膜強度、耐熱性等の諸特性を向上させるため、更に露光(第2露光)してもよく、さらに露光の効果を高めるため、露光前、露光中あるいは露光後のいずれかで、パターンを加熱してもよい。この加熱処理は、好ましくは、露光後に施されることが好ましく、また、第2露光の光量が、第1露光の2~15倍であることが好ましい。本発明の方法では、第2露光量は、第1露光の露光量を20~100 mJ/cm^2 としてその2~15倍とすることが好ましい。また、加熱処理は、120~220 $^{\circ}\text{C}$ 、3~60分が好ましい。

【0047】本発明の感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件は、例えば加熱温度が50~150 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間が30秒間~600秒間である。放射線照射処理に使用される放射線としては、超高圧水銀燈等からの紫外線で、波長365nmのi線、波長405nmのh線、436nmのg線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0048】現像処理に用いられる現像液としては、好ましくは、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、 n -プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビスクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ

〔4.3.0〕-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液が挙げられる。また、このアルカリ水溶液等に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用することもできる。現像処理時間は、例えば10~300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディ

ッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。アルカリ現像後、流水洗浄によるリンス処理を行うが、リンス処理としては、超高压マイクロジェットで水洗することが好ましい。

【0049】超高压マイクロジェットは、高压噴射装置から水が噴射される。超高压マイクロジェットの印加圧力は、通常、 $30 \sim 350 \text{ kgf/cm}^2$ ($2.9 \sim 34.3 \text{ MPa}$)、好ましくは $50 \sim 250 \text{ kgf/cm}^2$ ($4.9 \sim 24.5 \text{ MPa}$) のものを指す。該印加圧力は、ノズルの形状によって選定され、本発明では、猫目型ノズル（断面が凹レンズ状）が好ましい。超高压マイクロジェットの噴射角は、水洗作用に大きな影響を及ぼす。感光性樹脂組成物の面に対して垂直である場合、もっとも水洗作用は強い。一方、非感光部の組成物の除去は、単に水洗作用が強いだけでは不十分で、機械的な水の衝撃によって不要の組成物を基板から除去しなければならないが、そのためには噴射方向は基板に対して垂直方向が最も良いが、またその垂直方向と基板への噴射方向とのなす角度が、 $\pm 0 \sim 20$ 度ほどとして基板の進行方向に対して前または後ろに噴射してもよい。

【0050】また、本発明の経済的な実施形態として連続水洗を採用するのが実際のであるが、その場合に感光性樹脂組成物層の幅方向に水が均等に行きわたるように、扇型のひろがりをもって噴射する噴射ノズルを単独または扇のひろがり方向に複数配列し、その扇面状の噴射の方向に対して直角方向に感光性樹脂組成物を定速移動しながら水の噴射部分を通過する方法をとって連続水洗処理を行うことが好ましい。

【0051】この方法では、非露光部層の深部でも効果的に除去されるので、層厚の大きな一般には除去しにくい組成物にも使用することも可能であり、プロファイルの良好なパターンを形成させることができる。

【0052】上記の噴射圧、衝撃角度、水流ひろがり形状などを満たすための機能を有して特に好ましく使用できる高压噴射装置は、超高压ジェット精密洗浄システムAFシリーズ（旭サナック（株））が挙げられる。中でも相対的に高压な噴射用にはAF5400Sが、相対的に低压な噴射用にはAF2800IIが、適している。しかしながら、上記の噴射印加圧、衝撃角度及び水流ひろがり形状等を有する装置であれば、この機種に限定されず、本発明のパターン形成方法における現像後の水洗手段に適用できる。

【0053】この方法では、超高压マイクロジェットの効果が強力にかつ深部に及ぶので、水による水洗で非パターン部が実質的に除去される。

【0054】パターン化されている樹脂組成物は、上記水洗処理の後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、前記第2露光、加熱処理を行い硬化したパターン状薄膜が基板の上に形成される。こうして得られるパターン状薄膜は、高解像度、低誘電率であって、絶縁性、平坦度、

耐熱性、透明度、硬度等の物性に優れる。また、感光性樹脂組成物において、フッ素化合物を更に含むものは、上記特性に加えてその比誘電率は3以下、好ましくは2.8以下である。したがって、本発明の感光性樹脂組成物は電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜等に有用であり、特に液晶表示素子、集積回路素子及び固体撮像素子の層間絶縁膜、固体撮像素子等のマイクロレンズに有用である。

【0055】

【実施例】以下、本発明の感光性樹脂組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、以下において、重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21を用い、キャリア溶媒をテトラヒドロフラン（THF）とし、流速 1 ml/min で 40°C 条件下にて測定した。

【0056】実施例1

スチレン/マレイン酸ベンジルアミド共重合体樹脂（65/35（モル比）、数平均分子量約8000）100質量部、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（2S：3個の水酸基のうち2個が置換、1個はH）15質量部、ヘキサメトキシメチロールメラミン22質量部、前記シランカップリング剤S30.05質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200質量部を混合して攪拌溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。

【0057】これを、ガラス基板（コーニング7059）上に膜厚が、 $5 \mu\text{m}$ となる様、塗布した後、温風ヒーター中で、 100°C 、2分間乾燥させ、 $8 \mu\text{m}$ のL/Sパターンをマスクを通して、超高压水銀燈を用いて 100 mJ/cm^2 の露光量で露光を行い、0.5質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドアルカリ溶液にて、 25°C で20秒間現像し、水洗、乾燥して、微細パターンを得た。その後、基板全体を 400 mJ/cm^2 の露光量で第2露光し、 220°C で10分間加熱処理して硬化させた。

【0058】得られたパターン状加熱硬化膜の特性を下記方法で評価した。

（1）比誘電率の測定：上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、 1 MHz の条件で誘電率測定装置（ヒューレットパッカード社製）を用いて測定した。比誘電率は、3.2であった。

（2）耐熱性の評価

上記の加熱硬化膜の膜厚を測定した後、更に 240°C のオーブン内で30分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定し、加熱硬化膜の残膜率を求めた。加熱による残膜率の変化はほとんどなかった。

（3）耐溶剤性の評価

上記の加熱硬化膜を、温度 80℃ のジメチルスルフォキシドとモノエタノールアミンの混合液（体積比 3 : 7）に 12 分間浸した後、水洗乾燥したあと膜厚を測定した。浸漬による膜厚変化はほとんどなかった。

（４）平坦度の評価

上記の加熱硬化膜を、接触式の膜厚測定器を用いて表面粗さを測定した。Ra 値で 10 オングストロームで平坦性は非常に良好であった。

（５）透明度の測定

上記の加熱硬化膜をダブルビーム型分光光度計を用いて、波長 380-800 nm で測定し、透過率を求めた。膜は透明で長波長の吸収はほとんどなく、短波長でも 380 nm の透過率も 95 % であった。

（６）耐熱変色の評価

上記の加熱硬化膜を、更に 240℃ のオープン内で 30 分間加熱した後、上記と同様な方法で、透過率を測定した。380 nm の透過率の変化は 1 % であり、ほとんど変化が見られなかった。

【0059】実施例 2

スチレン／マレイン酸ベンジルアミド共重合体樹脂（65 / 35（モル比）、数平均分子量約 8000）100 質量部、実施例 1 と同じ 4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシ

表 2

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
フッ素化合物	なし	F1	F2	F3	F4
比誘電率	3.3	2.7	2.7	2.8	3.0

【0061】実施例 6

実施例 1 で用いたスチレン／マレイン酸ベンジルアミド共重合体樹脂（65 / 35（モル比）、数平均分子量約 8000）100 質量部に代えてスチレン／マレイン酸フェネチルアミド共重合体樹脂（65 / 35（モル比）、数平均分子量約 8500）100 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った結果、優れた加熱硬化膜を得た。この加熱硬化膜を実施例 1 と同様に評価した。比誘電率は 3.2 であった。また、その他の耐熱性、耐溶剤性、平坦度、透明度、耐熱変色については、何れも実施例 1 と同様であった。

実施例 7

実施例 2 で用いたスチレン／マレイン酸ベンジルアミド共重合体樹脂（65 / 35（モル比）、数平均分子量約 8000）100 質量部に代えてスチレン／マレイン酸フェネチルアミド共重合体樹脂（65 / 35（モル

* フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル 15 質量部、ヘキサメトキシメチロールメラミン 22 質量部、前記シランカップリング剤 S3 0.05 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 質量部、フッ素化合物 F1 10 質量部を混合して攪拌溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。これを、実施例 1 と同様にして得られたパターン状加熱硬化膜の特性を上記方法で評価した。比誘電率の評価結果については表 2 に示した。また、その他の耐熱性、耐溶剤性、平坦度、透明度、耐熱変色については、何れも実施例 1 と同様であった。

実施例 3～5

実施例 2 で用いたフッ素化合物に代えて表 2 に記載したフッ素化合物を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った結果、何れも優れた加熱硬化膜を得た。これらの加熱硬化膜を実施例 1 と同様に評価した。比誘電率の評価結果については表 2 に示した。また、その他の耐熱性、耐溶剤性、平坦度、透明度、耐熱変色については、実施例 3～5 は、何れも実施例 1 と同様であった。

【0060】

【表 2】

※ 比）、数平均分子量約 8500）100 質量部を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った結果、優れた加熱硬化膜を得た。この加熱硬化膜を実施例 1 と同様に評価した。比誘電率の評価結果については表 3 に示した。また、その他の耐熱性、耐溶剤性、平坦度、透明度、耐熱変色については、何れも実施例 2 と同様であった。

実施例 8～10

実施例 7 で用いたフッ素化合物に代えて表 3 に記載したフッ素化合物を用いた以外は、実施例 7 と同様に行った結果、何れも優れた加熱硬化膜を得た。これらの加熱硬化膜を実施例 1 と同様に評価した。比誘電率の評価結果については表 3 に示した。また、その他の耐熱性、耐溶剤性、平坦度、透明度、耐熱変色については、実施例 8～10 は、何れも実施例 7 と同様であった。

【0062】

【表 3】

表 3

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
フッ素化合物	なし	F 1	F 2	F 3	F 4
比誘電率	3.4	2.8	2.9	3.0	3.1

【0063】上記結果から、実施例で調製された感光性樹脂組成物は、高解像度、高感度であり、露光、現像して得られるパターン状薄膜は、耐熱性、耐溶剤性、平坦性、透明性等に優れることが明らかであり、フッ素化合物を含む実施例は、更に低誘電率であることが明らかであり、また、本発明のパターン形成方法も優れていることが分かる。

【0064】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ性水溶液で現像でき、高解像度、高感度であり、しかも*

* 耐熱性、耐溶剤性、透明性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を好ましくは本発明のパターン形成方法により容易に形成することができる。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体集積回路、液晶ディスプレイ用薄膜、トランジスタ回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜、マイクロレンズ等の永久膜形成材料としても好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 21/027

識別記号

F I

H01L 21/30

テマコード (参考)

502R